

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 841.897

N° 1.271.419

Classification internationale : B 29 c — B 29 d



## Procédé pour fabriquer des objets à partir de polymères vinyliques.

MM. ROBERT EDWARD CHAPMAN et GEOFFREY PARKER WADDINGTON résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 21 octobre 1960, à 16<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 31 juillet 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 36 de 1961.)

La présente invention se rapporte à la fabrication d'objets à partir de chlorure de polyvinyle.

On a antérieurement fabriqué des objets tels que des gants en immergeant une doublure préformée dans un plastisol de chlorure de polyvinyle puis en chauffant la doublure enduite dans un four à la température de fusion.

Les essais pour fabriquer des objets tels que des gants sans doublure, ou des gants comportant des doublures non tissées supportées par la résine, n'ont au contraire guère eu de succès en raison de ce que le temps nécessaire dans ce procédé pour la dissolution des particules de résine du plastisol dans l'agent dispersant n'est pas assez court pour empêcher le plastisol de couler sur la forme et de se séparer d'une doublure quelconque non tissée sur laquelle il est appliqué.

La présente invention se propose de fournir un procédé dans lequel le temps de dissolution est nettement réduit.

La présente invention fournit ainsi un procédé de production d'un objet, en particulier des gants, à partir de polymères vinyliques contenant une proportion principale de chlorure de vinyle et consistant à appliquer à une forme dudit objet un enduit d'une dispersion desdits polymères dans un plastifiant approprié puis à chauffer ledit enduit sur la forme à une température de gélification dans un milieu liquide.

Les polymères vinyliques consistent d'une manière sensiblement générale en chlorure de vinyle. On peut également utiliser des copolymères de chlorure de vinyle avec par exemple de l'acétate de vinyle ou du chlorure de vinylidène, la teneur en chlorure de vinyle de ces copolymères étant de préférence d'au moins 95 %. On peut également utiliser un mélange de chlorure de polyvinyle avec de petites quantités d'autres polymères vinyliques.

La température de gélification doit être supérieure à 150 °C et peut par exemple être de l'ordre

de 150 à 200 °C, de préférence de 160 à 180 °C. Au-dessous de 150 °C, la dissolution de la résine dans le plastifiant est trop lente. Aux températures très supérieures à 200 °C intervient une décomposition. Des substances appropriées utilisables comme milieu liquide dans le procédé selon l'invention comprennent des plastifiants du polymère vinylique comme le phosphate de tritolyle, des polyalcools comme l'éthylène-glycol, le propylène-glycol et la glycérine, des amines aromatiques comme l'aniline, des composés hydroxy-aromatiques comme la résorcine, des amines tertiaires comme la triéthanolamine et des acides non-saturés à chaîne longue comme l'acide oléique. On doit naturellement éviter les composés ayant sur les ingrédients du plastisol une action marquée solvante, gonflante ou chimique.

On a en outre trouvé que quand le milieu liquide est composé de glycérine, d'éthylène-glycol ou de triéthanolamine, le produit obtenu a une élasticité nettement plus grande qui dans certains cas se rapproche de celle du caoutchouc.

La dispersion des polymères vinyliques est de préférence un plastisol. On peut utiliser des organosols ou des plastisols modifiés comprenant des solvants organiques volatils à titre de diluant, mais dans ce cas il est bon de laisser les solvants volatils s'évaporer de l'enduit avant d'effectuer la gélification dans le milieu liquide. Les plastisols sont des dispersions de polymères vinyliques dans un plastifiant approprié. Les particules de résine sont relativement insolubles dans le plastifiant à la température ambiante, mais aux températures élevées, par exemple au-dessus de 150 °C, elles sont solubles dans le plastifiant.

Quand on chauffe un plastisol à une température de 150 °C, ou plus, les particules de résine de la dispersion se dissolvent dans le plastifiant en formant une phase continue unique.

Les plastisols sont mélangés dans des mélangeurs

du type à cisaillement plutôt que dans des mélanges à grande vitesse, et à la température ambiante (au-dessous de 32 °C). Les agents stabilisants et les pigments colorés sont habituellement dispersés dans le plastifiant avant l'addition de celui-ci au plastisol. En raison de la viscosité relativement élevée des plastisols, l'air emprisonné au cours du mélange ne peut s'échapper et il doit être éliminé dans la plupart des applications en soumettant le plastisol à l'action du vide.

Le plastifiant peut, par exemple, être le phtalate de dibutyle, le phtalate de di-isooctyle ou le phosphate de tritolyte. Des agents stabilisants appropriés sont par exemple un savon de calcium et de zinc, du stéarate de calcium ou des huiles époxydées.

La vitesse de dissolution des particules de polymère dans le plastifiant dépend de la température. Dans le cas des polymères vinyliques contenant une proportion majeure de chlorure de vinyle, il est nécessaire d'utiliser une température d'au moins 150 °C pour obtenir une vitesse de dissolution suffisante. La matière gélifiée obtenue au-dessus de 150 °C semble être identique au polymère plastifié produit par les autres procédés.

Le temps nécessaire pour parvenir à une phase continue unique dépend dans une grande mesure de la température du milieu liquide de durcissement et de l'épaisseur de l'enduit à gélifier. Ainsi, quand on plonge un enduit de 1 mm d'épaisseur d'un plastisol d'un polymère vinylique formé sensiblement en totalité de motifs de chlorure de vinyle dans un bain de glycérine maintenu à 180 °C, il se produit une gélification complète en une période de deux minutes environ. Le temps de gélification varie également dans une certaine mesure avec la quantité de plastifiant incorporée dans le plastisol ainsi qu'avec les pertes de chaleur qui se produisent par suite de la nature du matériel utilisé pour la forme. Des temps de gélification inférieurs à une minute sont possibles dans le procédé selon l'invention.

Eventuellement, après achèvement de la gélification et enlèvement de la forme du bain liquide de durcissement, on peut éliminer du produit les traces de milieu liquide de durcissement restant. Dans le cas des liquides miscibles à l'eau, ce résultat peut être obtenu en lavant le produit à l'eau.

La forme peut être construite à l'aide d'une matière quelconque appropriée telle que de la porcelaine ou un métal et l'enduit peut être appliquée sur la surface intérieure ou la surface extérieure de cette forme.

Une manière commode pour réaliser un enduit de plastisol sur la surface extérieure d'une forme consiste à plonger celle-ci dans un bain contenant le plastisol. L'épaisseur de l'enduit obtenu de cette manière dépend du temps passé pour enlever la

forme après immersion dans le plastisol, de la température de la forme et de la viscosité du plastisol, laquelle dépend elle-même de la température du plastisol. Quand on désire ne déposer sur la forme qu'un seul enduit, celle-ci est de préférence chauffée à une température d'environ 38 °C avant d'être plongée dans le plastisol. Il est préférable que l'épaisseur de l'enduit soit de l'ordre de 1 mm.

La dispersion des polymères vinyliques peut également être introduite dans une forme creuse dont la surface intérieure a la forme de l'objet à produire et l'excès de dispersion est déversé hors de la forme en la retournant. Quand la surface interne d'une forme est enduite, on peut effectuer la gélification avec ou sans contact direct entre l'enduit et le milieu liquide de durcissement.

Si on chauffe le plastisol à une température d'environ 100 °C, il se forme un semi-solide. Cet effet est normalement désigné par le terme de « pré-gélification ». Cette pré-gélification peut être utilisée pour déposer plusieurs couches de plastisol sur la forme avant complète gélification. L'effet de pré-gélification peut aussi être obtenu en immergeant une forme enduite de plastisol dans un bain liquide chauffé à une température de 100 °C ou en préchauffant la forme elle-même à une température appropriée. Quand on désire obtenir plusieurs couches, on plonge d'abord la forme de la manière normale puis on l'immerge dans le bain liquide maintenu à une température d'environ 110 °C pour effectuer la pré-gélification de l'enduit, et on l'immerge alors de nouveau dans le plastisol pour appliquer un nouvel enduit sur la forme. On peut de cette manière appliquer plusieurs enduits jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée. Celle-ci étant obtenue, on peut alors immerger la forme enduite dans le bain liquide de durcissement à une température supérieure à 150 °C de manière à effectuer la gélification complète de l'enduit pour former une phase uniforme unique de résine plastifiée. Quand la forme elle-même est préchauffée, le degré de pré-gélification qui se produit et par conséquent l'épaisseur de l'enduit formé dépendent de la température de la forme, le degré de pré-gélification produit étant d'autant plus grand que la température est plus élevée.

L'invention comprend également la production de vêtements protecteurs, en particulier de gants, munis d'une doublure intérieure. Dans la forme préférée de l'invention, la doublure est fabriquée à l'aide de fibres lâches faciles à mettre sous une forme désirée quelconque et qui sont ensuite fixées sous la forme désirée par la couche extérieure de chlorure de polyvinyle qui constitue en plus un support pour les fibres.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, on réalise ainsi un vêtement protecteur, en particulier des gants, comprenant une couche interne

ou doublure de fibres individuelles naturelles ou artificielles associées selon la forme générale de l'objet et maintenues sous cette forme par une couche externe de chlorure de polyvinyle plastifié qui, avant gélification, a partiellement imprégné la couche ou doublure interne, de sorte que les fibres sont maintenues en une couche façonnée.

Pour fabriquer l'objet doublé préféré selon l'invention, on plonge une forme dans un bain de plastisol, on la retire lentement et, pendant que le plastisol est encore à l'état liquide, on y applique un enduit de fibres individuelles de manière à recouvrir sensiblement le plastisol exposé, puis on plonge l'objet dans un bain liquide, on le chauffe à une température d'au moins 150 °C pendant un temps suffisant pour effectuer la gélification complète du plastisol, on retire alors l'objet et on le lave de manière à enlever le liquide adhérent éventuellement et enfin on enlève l'objet de la forme, on le sèche et on le retourne de manière que la couche de fibres constitue la couche ou doublure interne de l'objet.

Les fibres individuelles peuvent être synthétiques, comme l'acétate de cellulose, ou peuvent être naturelles, comme la laine de mouton ou l'amiante. La matière fibreuse peut être appliquée sur la forme enduite d'une manière quelconque appropriée, par exemple par passage de la forme dans une chambre où les fibres sont dispersées et maintenues en circulation au moyen d'un ventilateur ou d'une soufflerie, ou par aspersion au moyen d'un pistolet approprié. Il est avantageux d'effectuer l'application des fibres dans un champ électrostatique de manière à donner aux fibres individuelles une orientation plus ou moins régulière. Les fibres peuvent également être appliquées par pulvérisation sur la forme enduite sous forme de flocons. Il est préférable que les fibres soient courtes, par exemple de 0,3 mm de long.

Dans une variante du procédé selon l'invention, la forme peut être humectée ou recouverte d'un enduit adhésif, à la suite de quoi on applique une couche de fibres individuelles sur la forme pour constituer une couche ou doublure intérieure, après quoi l'objet est plongé dans un bain de plastisol puis immergé dans le bain liquide de durcissement comme on l'a dit.

On peut également utiliser une doublure préformée telle qu'une étoffe tricotée ayant la forme de l'objet dans le procédé selon l'invention. La doublure préformée est placée sur la forme puis plongée dans un bain de plastisol et l'enduit de plastisol est gélifié de la manière décrite ci-dessus.

Un objet non-doublé, par exemple un gant, fabriqué selon l'invention peut bien entendu être doublé par application d'un adhésif à la surface intérieure suivie de l'application de fibres individuelles d'une matière résineuse naturelle ou artificielle à la sur-

face de manière à y adhérer et former une doublure intérieure. On obtient commodément ce résultat en retournant l'objet avant application de l'adhésif à la surface.

Les composés utilisés pour préparer le bain liquide de durcissement ou le bain de pré-gélification sont de préférence ceux qui sont sensiblement inertes à l'égard des ingrédients du plastisol. On doit éviter les composés ayant une action solvante ou chimique prononcée sur un quelconque des ingrédients. Quand on utilise une doublure, on ne doit pas faire usage à titre d'ingrédients du milieu liquide de composés qui réagissent chimiquement avec elle, spécialement si c'est une matière artificielle. Ainsi, quand on utilise des fibres d'acétate de cellulose, le bain liquide ne doit pas contenir d'aniline. Les composés formant le bain liquide doivent avoir des points d'ébullition supérieurs à 150 °C et de préférence supérieure à 200 °C. Il n'est pas nécessaire que les composés soient liquides à toutes les températures; ils peuvent par exemple être solides aux températures ordinaires à la condition qu'ils soient liquides dans la gamme de température nécessaire à la gélification du plastisol. Quand un quelconque des composés utilisés pour former les bains liquides possède un point d'éclair, par exemple l'éthylène-glycol, on doit prendre soin d'éviter des surchauffes locales pour prévenir la combustion du bain liquide.

On a en outre trouvé que des objets fabriqués au moyen de plastisols de chlorure de polyvinyle par le procédé selon l'invention à l'aide d'éthylène-glycol, de glycérine ou de triéthanolamine à titre de bain liquide pour effectuer la gélification complète du plastisol possédaient une récupération élastique très supérieure à celle que possèdent normalement les feuilles de chlorure de polyvinyle, et se rapprochant de celle du caoutchouc. Quand on utilise ces liquides, on a également trouvé qu'ils possédaient une excellente souplesse. Quand on fabrique des gants conformément à l'invention, il est donc préférable d'utiliser, à titre de bain liquide, l'éthylène-glycol, la glycérine ou la triéthanolamine.

Quand l'enduit de plastisol s'est complètement gélifié, on peut appliquer du talc sur la surface exposée de l'objet avant de l'enlever de la forme. Cette application de talc facilite l'élimination de l'objet de la forme. Quand l'objet est retourné au moment où on l'enlève de la surface extérieure d'une forme, comme c'est le cas des gants sans doublure préfaçonnés, la surface enduite de talc devient la surface intérieure de l'objet après enlèvement de la forme.

Les exemples suivants illustrent la présente invention :

*Exemple 1.* — Production d'un gant doublé.

On chauffe une forme métallique à 38 °C puis on l'immerge dans un plastisol de chlorure de

polyvinyle, l'immersion étant effectuée en une période de vingt secondes. Le plastisol utilisé est une dispersion de 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle dans 100 parties en poids de phtalate de di-isooctyle à titre de plastifiant et comprend au total 6 parties en poids de savon de calcium et de zinc et une huile époxydée à titre de stabilisant. Un plastisol de ce type est fabriqué par Vinatex Ltd, Devonshire Road, Carshalton, Surrey, Grande-Bretagne, et vendu sous le nom déposé de pâte « Vinatex », référence PNT 50/1798. On laisse la forme plongée dans la pâte pendant une période de dix secondes, puis on la retire ensuite lentement en six minutes. La forme enduite est alors passée à travers un champ de fibres chargées d'acétate de cellulose ayant une longueur moyenne de 0,3 mm jusqu'à ce que l'enduit présent sur la forme soit recouvert d'une couche de flocons. Le champ est produit au moyen d'une « Flockstat Power Unit » de 40 kV.

On chauffe un bain de glycérine à 170 °C et on le maintient à cette température. On plonge la forme enduite dans le bain chauffé de glycérine et on l'y laisse immergée pendant une période de deux minutes. On enlève alors la forme du bain de glycérine, on la lave à l'eau courante et on retire de la forme le gant de chlorure de polyvinyle plastifié ainsi obtenu, ce gant étant retourné par l'action d'enlèvement. On constate que le gant ainsi produit possède une excellente souplesse et une bonne récupération après allongement.

*Exemple 2.* — Production d'un gant non-doublé à l'aide de chlorure de polyvinyle.

On chauffe une forme métallique à 38 °C puis on la plonge dans le plastisol de chlorure de polyvinyle de l'exemple 1, l'immersion étant effectuée en vingt secondes. La forme est laissée immergée dans la pâte pendant dix secondes puis retirée lentement, le retrait étant effectué en l'espace de six minutes. Le procédé est alors identique à celui de l'exemple 1, sauf qu'on n'applique pas de doublure. On obtient un produit similaire de celui de l'exemple 1, mais non-doublé.

*Exemple 3.* — Production d'un gant en utilisant une doublure façonnée.

On place une doublure en étoffe tricotée sur une forme métallique et on immerge la forme dans le plastisol de l'exemple 1, l'immersion étant effectuée en vingt secondes. On laisse la forme plongée dans le plastisol pendant dix secondes puis on la retire lentement en l'espace de huit minutes.

Il se forme un enduit de plastisol sur la doublure en étoffe tricotée. On plonge la forme et la doublure enduite dans un bain de glycérine maintenu à 180 °C et on les laisse immergées dans le bain pendant une période de trois minutes. On enlève alors la forme et la doublure du bain, on lave le gant ainsi formé à l'eau courante puis on

le retire de la forme. Le gant montre une bonne souplesse et une bonne récupération élastique.

*Exemple 4.* — On chauffe une forme en porcelaine ayant la forme d'un gant à une température de 38 °C et on la plonge dans le plastisol de l'exemple 1 contenant un pigment blanc, l'immersion durant vingt secondes. Au bout de dix secondes, on retire la forme à raison de 5 cm par minute. On plonge alors la forme enduite pendant deux minutes dans un bain d'éthylène-glycol maintenu à 170 °C. On obtient un article d'une bonne souplesse et d'une bonne récupération après allongement.

*Exemple 5.* — On chauffe une forme métallique ayant la forme d'un gant à environ 150 °C puis on l'immerge dans le plastisol de l'exemple 1 contenant un pigment rouge. L'immersion dure vingt secondes et au bout de trente secondes, on retire la forme à raison de 10 cm par minute. On laisse alors la forme égoutter pendant trente secondes, puis on la plonge de nouveau dans le bain de plastisol pendant vingt secondes et, après une nouvelle période de dix secondes, on la retire à raison de 5 cm par minute. On immerge alors la forme enduite pendant deux minutes et demie dans un bain de glycérine maintenu à une température de 170 °C, puis on la retire. Le produit ainsi obtenu est un gant épais sans doublure propre aux usages industriels.

*Exemple 6.* — On chauffe une forme métallique ayant la forme d'un couvre-chaussure à 130 °C et on la plonge dans le plastisol de l'exemple 1. L'immersion est effectuée en vingt secondes. Après une période de vingt secondes, on retire la forme à raison de 5 cm par minute, puis on la plonge pendant deux minutes dans un bain de glycérine, maintenu à une température de 170 °C, et on la retire. L'objet ainsi formé est un couvre-chaussure souple.

*Exemple 7.* — On chauffe une forme en porcelaine ayant la forme d'un gant dans un bain de plastisol de l'exemple 1. On effectue l'immersion en vingt secondes. Au bout de dix secondes, on retire la forme à raison de 5 cm par minute. On plonge alors la forme enduite dans un bain de glycérine maintenu à une température de 160 °C. On trouve que la gélification complète s'effectue en six minutes. Quand on recommence l'opération à l'aide d'une forme métallique creuse, le temps nécessaire pour une gélification complète est réduit de six minutes à deux minutes et demie.

*Exemple 8.* — On chauffe une forme en porcelaine ayant la forme d'un gant et on la plonge dans le plastisol de l'exemple 1 contenant un pigment rouge. L'immersion est effectuée en vingt secondes. Au bout de trente secondes, on retire la forme à raison de 5 cm par minute. On plonge alors la forme enduite pendant deux minutes dans un bain de glycérine maintenu à 170 °C.

*Exemple 9.* — On remplit une forme métallique

mince ayant intérieurement la forme d'une tétine avec le plastisol de l'exemple 1 puis on la renverse pour laisser égoutter le surplus de plastisol. On immerge alors complètement la forme enduite dans un bain de glycérine maintenu à 170 °C pendant trente secondes; la gélification est alors complète. On refroidit la forme par immersion dans de l'eau froide et on enlève la tétine.

*Exemple 10.* — On mélange intimement 50 parties en volume d'une poudre consistant en un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle contenant 18 % de motifs d'acétate de vinyle (par exemple, le copolymère vendu sous la marque déposée de GEON 425 par la British Geon Limited, Devonshire House, Piccadilly, Londres W.1) avec 50 parties en volume de phtalate de dibutyle. On enduit un tube d'aluminium portant un nom en impression en saillie au moyen du plastisol obtenu et on immerge complètement le tube enduit dans de la glycérine maintenue à 175 °C pendant une période de deux minutes; la gélification est alors complète. On refroidit le tube par immersion dans l'eau froide, on applique du talc sur l'enduit gélifié et on enlève cet enduit. Celui-ci montre une excellente souplesse et une excellente reproduction de l'impression figurant sur le tube.

*Exemple 11.* — On mélange 50 parties en volume d'un organosol contenant 100 parties de chlorure de polyvinyle, 40 parties de plastifiant sous forme d'un adipate, 3 parties d'un stabilisant baryum/cadmium, 0,5 partie d'huile époxydée, 0,3 partie d'un agent abaissant la viscosité et un pigment noir (tel que celui vendu sous le nom de « Spraying Paste FSF/80 » par la Vinatex Limited), avec 25 parties de diluant contenant 25 % de white spirit et le reste en xylène, avec une petite quantité de cétone et d'hydrocarbure (par exemple, le produit vendu sous la référence ST6 par Vinatex Limited). On asperge un flotteur métallique (contrôleur de niveau) avec le mélange de manière à former un enduit sur ce flotteur et on laisse celui-ci sécher à l'air pendant trois heures. On immerge alors le flotteur enduit pendant deux minutes dans de la glycérine maintenue à 170 °C et on le refroidit par l'eau. L'épaisseur de l'enduit formé peut être modifié en faisant varier la quantité de diluant utilisée.

*Exemple 12.* — On enduit une face d'une feuille métallique (par brossage ou étalement) d'un plastisol formé en mélangeant intimement 50 parties en volume d'un copolymère en poudre de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène contenant 2 % de motifs de chlorure de vinylidène avec 50 parties de phtalate de dibutyle. On immerge alors la feuille enduite dans de la glycérine maintenue à 170 °C. La gélification est complète en deux minutes, après quoi la feuille enduite est refroidie par immersion dans l'eau. On peut si on le veut appliquer d'abord un adhésif sur la forme.

*Exemple 13.* — On plonge une forme métallique ayant la forme d'une poignée tubulaire (par exemple, pour une raquette de tennis) dans le plastisol de l'exemple 1 et on la retire à raison de 5 cm par minute. On immerge la forme enduite pendant une minute dans de la glycérine maintenue à 175 °C puis on la refroidit par immersion dans l'eau. On applique du talc et on enlève l'enduit. La poignée ainsi fabriquée fait montre d'une bonne souplesse.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits, qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objets :

1° Un procédé de fabrication d'un objet à partir de polymères vinyliques contenant une proportion majeure de chlorure de vinyle, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. On applique sur une forme ayant la forme dudit objet un enduit d'une dispersion dudit polymère dans un plastifiant de celui-ci, puis on chauffe ledit enduit sur ladite forme à une température propre à la gélification dans un milieu liquide;

b. Lesdits polymères vinyliques consistent sensiblement en totalité en chlorure de polyvinyle;

c. Lesdits polymères vinyliques comprennent un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle;

d. Lesdits polymères vinyliques comprennent un copolymère de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène;

e. Le copolymère contient au moins 95 % de motifs de chlorure de vinyle;

f. La forme est une forme creuse;

g. L'enduit est formé sur la surface extérieure de la forme;

h. L'enduit est formé sur la surface intérieure de

k. Le milieu liquide comprend l'éthylène-glycol,

i. La température de gélification est de l'ordre de 150 à 200 °C;

j. La température de gélification est de l'ordre de 160 à 180 °C;

k. Le milieu liquide comprend l'éthylène-glycol, la glycérine ou la triéthanolamine;

l. L'enduit est appliqué sur la forme en plongeant celle-ci dans un bain contenant la dispersion des polymères dans un plastifiant de ces derniers;

m. La forme est chauffée à une température de sensiblement 36 °C avant d'être enduite de la dispersion des polymères;

n. La forme est chauffée à une température supérieure à 100 °C avant d'être enduite de la dispersion de polymères, de sorte que l'enduit formé est dans un état de pré-gélification;

o. La forme enduite est enduite de nouveau à l'aide de la dispersion de polymères de manière à y former un second enduit, puis la forme enduite est immergée dans le milieu liquide pour effectuer une gélification complète de l'enduit composé;

p. On applique plusieurs enduits sur la forme en plongeant celle-ci consécutivement dans la dispersion des polymères puis en immergeant la forme enduite dans un milieu liquide maintenu à une température de sensiblement 100 °C;

q. Après application de l'enduit sur la forme et pendant que l'enduit est encore à l'état liquide, on applique des fibres individuelles de matières naturelles ou artificielles sur ledit enduit de manière à recouvrir sensiblement la surface exposée de l'enduit déposé sur la forme;

r. Les fibres individuelles sont appliquées sur la forme enduite sous l'action d'un champ électrostatique;

s. On place sur la forme une doublure préformée faite d'une étoffe tricotée ayant la forme de l'objet

et on applique le plastisol sur ladite doublure préformée;

t. L'objet fabriqué est un objet d'habillement protecteur;

u. Ledit objet est un gant.

2° Un objet d'habillement protecteur, comprenant une couche ou doublure intérieure en fibres naturelles ou artificielles ayant la forme générale de l'objet et maintenues sous cette forme par une couche extérieure de chlorure de polyvinyle plastifié qui, avant gélification, a partiellement imprégné la couche intérieure, de sorte que les fibres sont maintenues entre elles à l'état préfaçonné, tel qu'obtenu par le procédé défini sous 1°.

3° Un objet composé de polymères vinyliques tel qu'obtenu par le procédé défini sous 1°.

ROBERT EDWARD CHAPMAN.  
et GEOFFROY PARKER WADDINGTON

Par procuration :

Cabinet LAVOIX

**Process for the manufacture of items from vinyl polymers**

The present invention relates to the manufacture of items from poly(vinyl chloride).

Items such as gloves have previously been manufactured by immersing a preformed lining in a poly(vinyl chloride) plastisol and by then heating the coated lining in an oven at the melting point.

In contrast, trials on manufacturing items such as lining-free gloves or gloves comprising nonwoven linings backed by the resin have had hardly any success owing to the fact that the time necessary in this process for the dissolution of the resin particles of the plastisol in the dispersing agent is not short enough to prevent the plastisol from flowing over the former and from separating from any nonwoven lining to which it is applied.

The present invention intends to provide a process in which the dissolution time is markedly reduced.

The present invention thus provides a process for the production of an item, in particular gloves, from vinyl polymers comprising a main proportion of vinyl chloride which consists in applying, to a former of said item, a coating of a dispersion of said polymers in an appropriate plasticizer and in then heating said coating on the former at a gelling temperature in a liquid medium.

Vinyl polymers are composed substantially generally of vinyl chloride. It is also possible to use copolymers of vinyl chloride with, for example, vinyl acetate or vinylidene chloride, the vinyl chloride content of these copolymers preferably being at least 95%. It is also possible to use a blend of poly(vinyl chloride) with small amounts of other vinyl polymers.

The gelling temperature must be greater than 150°C and can, for example, be of the order of 150 to 200°C, preferably of 160 to 180°C. Below 150°C, the dissolution of the resin in the

plasticizer is too slow. Decomposition occurs at temperatures far above 200°C. Appropriate substances which can be used as liquid medium in the process according to the invention comprise plasticizers for the vinyl polymer, such as tritolyl phosphate, polyalcohols, such as ethylene glycol, propylene glycol and glycerol, aromatic amines, such as aniline, hydroxyaromatic compounds, such as resorcinol, tertiary amines, such as triethanolamine, and unsaturated long-chain acids, such as oleic acid. Naturally, compounds having a marked solvent, swelling or chemical action on the ingredients of the plastisol must be avoided.

In addition, it has been found that, when the liquid medium is composed of glycerol, of ethylene glycol or of triethanolamine, the product obtained has a markedly greater elasticity which, in some cases, approaches that of rubber.

The dispersion of the vinyl polymers is preferably a plastisol. Use may be made of modified plastisols or organosols comprising volatile organic solvents as diluent but, in this case, it is advisable to allow the volatile solvents to evaporate from the coating before carrying out the gelling in the liquid medium. The plastisols are dispersions of vinyl polymers in an appropriate plasticizer. The resin particles are relatively insoluble in the plasticizer at ambient temperature but, at high temperatures, for example above 150°C, they are soluble in the plasticizer.

When a plastisol is heated at a temperature of 150°C or more, the resin particles of the dispersion dissolve in the plasticizer, forming a single continuous phase.

The plastisols are blended in mixers of the shear type rather than in high-speed mixers, and at ambient temperature (below 32°C). The stabilizing agents and the colored pigments are usually dispersed in the plasticizer before the addition of the latter to the plastisol. Due to the relatively high viscosity of plastisols, the air trapped during the blending cannot escape and it has to be removed in the majority of applications by subjecting the plastisol to the action of



vacuum.

The plasticizer can, for example, be dibutyl phthalate, diisooctyl phthalate or tritolyl phosphate. Appropriate stabilizing agents are, for example, a calcium and zinc soap, calcium stearate or epoxidized oils.

The rate of dissolution of the polymer particles in the plasticizer depends on the temperature. In the case of vinyl polymers comprising a major proportion of vinyl chloride, it is necessary to use a temperature of at least 150°C to obtain a satisfactory rate of dissolution. The gelled material obtained above 150°C appears to be identical to the plasticized polymer produced by the other processes.

The time necessary to achieve a single continuous phase depends to a large extent on the temperature of the liquid curing medium and on the thickness of the coating to be gelled. Thus, when a coating with a thickness of 1 mm of a plastisol of a vinyl polymer formed substantially completely of vinyl chloride units is dipped in a bath of glycerol maintained at 180°C, complete gelling occurs over a period of approximately 2 minutes. The gelling time also varies to a certain extent with the amount of plasticizer incorporated in the plastisol and with the losses in heat which occur as a result of the nature of the material used for the former. Gelling times of less than one minute are possible in the process according to the invention.

Optionally, after completing the gelling and withdrawing the former from the liquid curing bath, the traces of liquid curing medium remaining can be removed from the product. In the case of water-miscible liquids, this result can be obtained by washing the product with water.

The former can be constructed using any appropriate material, such as porcelain or a metal, and the coating can be applied to the internal surface or the external surface of this former.

A convenient way of preparing a coating of plastisol on the external surface of a former consists in dipping the latter in a bath comprising the plastisol. The thickness of the coating

obtained in this way depends on the time taken to withdraw the former after immersion in the plastisol, on the temperature of the former and on the viscosity of the plastisol, which itself depends on the temperature of the plastisol. When it is desired to deposit only a single coating on the former, the former is preferably heated at a temperature of approximately 38°C before being dipped in the plastisol. It is preferable for the thickness of the coating to be of the order of 1 mm.

The dispersion of the vinyl polymers can also be introduced into a hollow former, the internal surface of which has the shape of the item to be produced, and the excess dispersion is poured out the former by inverting it. When the internal surface of a former is coated, gelling can be carried out with or without direct contact between the coating and the liquid curing medium.

If the plastisol is heated at a temperature of approximately 100°C, a semisolid is formed. This effect is normally denoted by the term of "pregelling". This pregelling can be used to deposit several layers of plastisol on the former before complete gelling. The pregelling effect can also be obtained by immersing a former coated with plastisol in a liquid bath heated at a temperature of 100°C or by preheating the former itself at an appropriate temperature. When it is desired to obtain several layers, the former is first dipped in the normal way, then it is immersed in the liquid bath maintained at a temperature of approximately 110°C, to carry out the pregelling of the coating, and then it is again immersed in the plastisol to apply a further coating on the former. It is possible in this way to apply several coatings until the desired thickness is obtained. The latter being obtained, the coated former can then be immersed in the liquid curing bath at a temperature of greater than 150°C, so as to carry out the complete gelling of the coating in order to form a single uniform phase of plasticized resin. When the former itself is preheated, the degree of pregelling which occurs and consequently the thickness of the coating formed depend on the

temperature of the former, the degree of pregelling produced increasing as the temperature increases.

The invention also comprises the production of protective clothes, in particular gloves, equipped with an internal lining. In the preferred form of the invention, the lining is manufactured using loose fibers easy to put into any desired form and which are subsequently attached in the desired form by the external layer of poly(vinyl chloride), which additionally constitutes a backing for the fibers.

According to one embodiment of the invention, the preparation is thus carried out of an item of protective clothing, in particular gloves, comprising an internal layer or lining of individual natural or artificial fibers combined according to the general shape of the item and held in this shape by an external layer of plasticized poly(vinyl chloride) which, before gelling, has partially impregnated the internal lining or layer, so that the fibers are maintained in a shaped layer.

To manufacture the preferred lined item according to the invention, a former is dipped in a bath of plastisol, it is slowly withdrawn and, when the plastisol is still in the liquid state, a coating of individual fibers is applied thereto so as to substantially cover the exposed plastisol, then the item is dipped in a liquid bath, is heated at a temperature of at least 150°C for a time sufficient to bring about the complete gelling of the plastisol, then the item is withdrawn and washed, so as to remove the liquid which may adhere, and, finally, the item is removed from the former, dried and turned inside out, so that the layer of fibers constitutes the internal lining or layer of the item.

The individual fibers can be synthetic, such as cellulose acetate, or can be natural, such as sheep's wool or asbestos. The fibrous material can be applied to the coated former in any appropriate way, for example by passing the former into a chamber where the fibers are dispersed and maintained under circulatory conditions using a fan or a blower or by

spraying using an appropriate gun. It is advantageous to carry out the application of the fibers in an electrostatic field, so as to give a more or less uniform orientation to the individual fibers. The fibers can also be applied by spraying over the coated former in the form of flocks. It is preferable for the fibers to be short, for example 0.3 mm long.

In an alternative form of the process according to the invention, the former can be moistened or covered with an adhesive coating, following which a layer of individual fibers is applied to the former to form an internal lining or layer, after which the item is dipped in a bath of plastisol and then immersed in the liquid curing bath, as has been stated.

It is also possible to use a preformed lining, such as a knitted fabric, having the shape of the item in the process according to the invention. The preformed lining is placed over the former and then dipped in a bath of plastisol, and the plastisol coating is gelled in the way described above.

An unlined item, for example a glove, manufactured according to the invention can, of course, be lined by application of an adhesive to the internal surface, followed by the application of individual fibers of a natural or artificial resinous material to the surface, so as to adhere thereto and to form an internal lining. This result is conveniently obtained by turning the item inside out before application of the adhesive to the surface.

The compounds used to prepare the liquid curing bath or the pregelling bath are preferably those which are substantially inert with regard to the ingredients of the plastisol. Compounds having a pronounced solvent or chemical action on any one of the ingredients must be avoided. When a lining is used, compounds which react chemically with it, especially if it is an artificial material, must not be used as ingredients of the liquid medium. Thus, when cellulose acetate fibers are used, the liquid bath must not comprise aniline. The compounds forming the liquid bath must have boiling points of greater than 150°C and preferably of greater than 200°C. It is not necessary for the

compounds to be liquid at all temperatures; they can, for example, be solid at normal temperatures, provided that they are liquid within the temperature range necessary for the gelling of the plastisol. When any one of the compounds used to form the liquid baths has a flashpoint, for example ethylene glycol, care must be taken to avoid local hot spots in order to prevent combustion of the liquid bath.

In addition, it has been found that items manufactured using poly(vinyl chloride) plastisols by the process according to the invention using ethylene glycol, glycerol or triethanolamine as liquid bath for carrying out the complete gelling of the plastisol have a much greater elastic recovery than that which poly(vinyl chloride) sheets normally possess and which approaches that of rubber. When these liquids are used, it has also been found that they have excellent flexibility. When gloves in accordance with the invention are manufactured, it is therefore preferable to use, as liquid bath, ethylene glycol, glycerol or triethanolamine.

When the plastisol coating has completely gelled, talc can be applied to the exposed surface of the item before removing it from the former. This application of talc facilitates the removal of the item from the former. When the item is turned inside out as it is removed from the external surface of a former, as is the case with gloves without a preshaped lining, the surface coated with talc becomes the internal surface of the item after removal from the former.

The following examples illustrate the present invention:

*Example 1 - Production of a lined glove.*

A metal former is heated to 38°C and is then immersed in a poly(vinyl chloride) plastisol, immersion being carried out over a period of twenty seconds. The plastisol used is a dispersion of 100 parts by weight of poly(vinyl chloride) in 100 parts by weight of diisooctyl phthalate as plasticizer and comprises in total 6 parts by weight of calcium and zinc soap and an epoxidized oil as stabilizer. A plastisol of this type is manufactured by Vinatex Ltd, Devonshire Road, Carshalton,

Surrey, Great Britain, and sold under the registered trade name of "Vinatex" paste, reference PNT 50/1798. The former is left dipped in the paste for a period of ten seconds and then it is subsequently slowly withdrawn over six minutes. The coated former is then passed through a field of charged cellulose acetate fibers having a mean length of 0.3 mm until the coating present on the former is covered with a layer of flocks. The field is produced using a 40 kV "Flockstat Power Unit".

The glycerol bath is heated to 170°C and is maintained at this temperature. The coated former is dipped in the heated glycerol bath and is left immersed therein for a period of two minutes. The former is then removed from the glycerol bath and washed with running water, and the plasticized poly(vinyl chloride) glove thus obtained is removed from the former, this glove being turned inside out by the action of removal. It is found that the glove thus produced has excellent flexibility and good recovery after elongation.

*Example 2* - Production of an unlined glove using poly(vinyl chloride).

A metal former is heated to 38°C and is then dipped in the poly(vinyl chloride) plastisol of Example 1, immersion being carried out over twenty seconds. The former is left immersed in the paste for ten seconds and is then slowly removed, the removal being carried out over the space of six minutes. The process is then identical to that of Example 1, except that a lining is not applied. A similar product to that of Example 1, but unlined, is obtained.

*Example 3* - Production of a glove using a shaped lining.

A lining made of knitted fabric is placed over a metal former and the former is immersed in the plastisol of Example 1, immersion being carried out over twenty seconds. The former is left dipped in the plastisol for ten seconds and then it is slowly withdrawn over the space of eight minutes.

A plastisol coating is formed over the lining made of knitted fabric. The former and the coated lining are dipped in a glycerol bath maintained at 180°C and are left immersed in the

bath for a period of three minutes. The former and the lining are then removed from the bath and the glove thus formed is washed with running water and is then removed from the former. The glove shows good flexibility and good elastic recovery.

*Example 4* - A porcelain former having the shape of a glove is heated to a temperature of 38°C and is dipped in the plastisol of Example 1 comprising a white pigment, immersion lasting twenty seconds. After ten seconds, the former is withdrawn at the rate of 5 cm per minute. The coated former is then dipped for two minutes in an ethylene glycol bath maintained at 170°C. An article with good flexibility and good recovery after elongation is obtained.

*Example 5* - A metal former having the shape of a glove is heated to approximately 150°C and is then immersed in the plastisol of Example 1 comprising a red pigment. The immersion lasts twenty seconds and, after thirty seconds, the former is withdrawn at the rate of 10 cm per minute. The former is then left to drain for thirty seconds, is then again dipped in the plastisol bath for twenty seconds and, after a further period of ten seconds, is withdrawn at the rate of 5 cm per minute. The coated former is then immersed for two and a half minutes in a glycerol bath maintained at a temperature of 170°C and is then withdrawn. The product thus obtained is a thick, lining-free, thick glove suitable for industrial uses.

*Example 6* - A metal former having the shape of an overshoe is heated to 130°C and is dipped in the plastisol of Example 1. Immersion is carried out over twenty seconds. After a period of twenty seconds, the former is withdrawn at the rate of 5 cm per minute, is then dipped for two minutes in a glycerol bath, maintained at a temperature of 170°C, and withdrawn. The item thus formed is a flexible overshoe.

*Example 7* - A porcelain former having the shape of a glove is heated in a bath of plastisol of Example 1. Immersion is carried out over twenty seconds. After ten seconds, the former is withdrawn at the rate of 5 cm per minute. The coated former is then dipped in a glycerol bath maintained at a

temperature of 160°C. It is found that complete gelling takes place in six minutes. When the operation is started afresh using a hollow metal former, the time necessary for complete gelling is reduced from six minutes to two and a half minutes.

*Example 8* - A porcelain former having the shape of a glove is heated and is dipped in the plastisol of Example 1 comprising a red pigment. Immersion is carried out over twenty seconds. After thirty seconds, the former is withdrawn at the rate of 5 cm per minute. The coated former is then dipped for two minutes in a glycerol bath maintained at 170°C.

*Example 9* - A thin metal former having internally the shape of a teat is filled with the plastisol of Example 1 and is then inverted to allow the surplus plastisol to drain off. The coated former is then completely immersed for thirty seconds in a glycerol bath maintained at 170°C; gelling is then complete. The former is cooled by immersion in cold water and the teat is removed.

*Example 10* - 50 parts by volume of a powder composed of a copolymer of vinyl chloride and of vinyl acetate comprising 18% of vinyl acetate units (for example, the copolymer sold under the registered trade mark of GEON 425 by British Geon Limited, Devonshire House, Piccadilly, London W1) are intimately mixed with 50 parts by volume of dibutyl phthalate. An aluminum pipe carrying an embossed name is coated using the plastisol obtained and the coated pipe is completely immersed for a period of two minutes in glycerol maintained at 175°C; gelling is then complete. The pipe is cooled by immersion in cold water, talc is applied to the gelled coating and this coating is removed. The latter shows excellent flexibility and excellent reproduction of the embossed name which appears on the pipe.

*Example 11* - 50 parts by volume of an organosol comprising 100 parts of poly(vinyl chloride), 40 parts of plasticizer in the form of an adipate, 3 parts of a barium/cadmium stabilizer, 0.5 part of epoxidized oil, 0.3 part of a viscosity-lowering agent and a black pigment (such as that sold under the name of "Spraying Paste FSF/80" by Vinatex



Limited) are mixed with 25 parts of diluent comprising 25% of white spirit and the remainder as xylene, with a small amount of ketone and of hydrocarbon (for example, the product sold under the reference ST6 by Vinatex Limited). A metal float (level controller) is sprayed with the mixture, so as to form a coating on this float, and the latter is left to dry in the air for three hours. The coated float is then immersed for two minutes in glycerol maintained at 170°C and is cooled with water. The thickness of the coating formed can be modified by varying the amount of diluent used.

*Example 12* - One face of a metal sheet is coated (by brushing or spreading) with a plastisol formed by intimately mixing 50 parts by volume of a powdered copolymer of vinyl chloride and of vinylidene chloride comprising 2% of vinylidene chloride units with 50 parts of dibutyl phthalate. The coated sheet is then immersed in glycerol maintained at 170°C. Gelling is complete in two minutes, after which the coated sheet is cooled by immersion in water. If desired, an adhesive may first be applied to the former.

*Example 13* - A metal former having the shape of a tubular handle (for example, for a tennis racquet) is dipped in the plastisol of Example 1 and is withdrawn at the rate of 5 cm per minute. The coated former is immersed for one minute in glycerol maintained at 175°C and is then cooled by immersion in water. Talc is applied and the coating is removed. The handle thus manufactured displays good flexibility.

Of course, the invention is not limited to the embodiments described, which have been given only by way of examples.

# SUMMARY

The subject matters of the present invention are:

1) A process for the manufacture of an item from vinyl polymers comprising a major proportion of vinyl chloride, said process being noteworthy in particular because of the following characteristics, considered separately or in combinations:

a. a coating of a dispersion of said polymer in a plasticizer for the latter is applied to a former having the shape of said item and then said coating is heated on said former at a temperature suitable for gelling in a liquid medium;

b. said vinyl polymers consist substantially completely of poly(vinyl chloride);

c. said vinyl polymers comprise a copolymer of vinyl chloride and of vinyl acetate;

d. said vinyl polymers comprise a copolymer of vinyl chloride and of vinylidene chloride;

e. the copolymer comprises at least 95% of vinyl chloride units;

f. the former is a hollow former;

g. the coating is formed on the external surface of the former;

h. the coating is formed on the internal surface of [lacuna]

i. the gelling temperature is of the order of 150 to 200°C;

j. the gelling temperature is of the order of 160 to 180°C;

k. the liquid medium comprises ethylene glycol, glycerol or triethanolamine;

l. the coating is applied to the former by dipping the latter in a bath comprising the dispersion of the polymers in a plasticizer for the latter;

m. the former is heated at a temperature of substantially 36°C before being coated with the dispersion of the polymers;

n. the former is heated at a temperature of greater than

100°C before being coated with the dispersion of polymers, so that the coating formed is in a pregelled state;

o. the coated former is again coated using the dispersion of polymers, so as to form a second coating thereon, and then the coated former is immersed in the liquid medium to carry out complete gelling of the compound coating;

p. several coatings are applied to the former by dipping the latter consecutively in the dispersion of the polymers and by then immersing the coated former in a liquid medium maintained at a temperature of substantially 100°C;

q. after application of the coating to the former and while the coating is still in the liquid state, individual fibers of natural or artificial materials are applied to said coating so as to substantially cover the exposed surface of the coating deposited on the former;

r. the individual fibers are applied to the coated former under the action of an electrostatic field;

s. a preformed lining made of a knitted fabric having the shape of the item is placed on the former and the plastisol is applied to said preformed lining;

t. the item manufactured is an item of protective clothing;

u. said item is a glove.

2) An item of protective clothing, comprising an internal lining or layer of natural or artificial fibers having the general shape of the item and held in this shape by an external layer of plasticized poly(vinyl chloride) which, before gelling, has partially impregnated the internal layer, so that the fibers are held together in the preshaped state, as obtained by the process defined under 1).

3) An item composed of vinyl polymers, as obtained by the process defined under 1).

ROBERT EDWARD CHAPMAN  
and GEOFFREY PARKER WADDINGTON

By proxy: Cabinet Lavoix

THIS PAGE BLANK (USPTO)